



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 008 724  
A1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 79103004.2

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>: C 08 G 63/62

(22) Anmeldetag: 17.08.79

C 08 G 2/32, C 08 G 63/64  
C 08 G 63/66, C 08 G 65/32

(30) Priorität: 28.08.78 DE 2837526

(71) Anmelder: BAYER Aktiengesellschaft  
Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen Bayerwerk  
D-5090 Leverkusen 1(DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
19.03.80 Patentblatt 80/6

(72) Erfinder: König, Klaus, Dr.  
Heymannstrasse 50  
D-5090 Leverkusen(DE)

(64) Benannte Vertragsstaaten:  
DE FR GB IT NL

(72) Erfinder: Schreckenberg, Manfred, Dr.  
Doerperhofstrasse 15  
D-4150 Krefeld(DE)

(72) Erfinder: Lindner, Christian, Dr.  
Riehler Strasse 200  
D-5000 Köln 60(DE)

(72) Erfinder: Süling, Carthans, Dr.  
Carl-Leverkus-Strasse 10  
D-5068 Odenthal(DE)

(72) Erfinder: Freitag, Dieter, Dr.  
Hasenheide 10  
D-4150 Krefeld-Traar(DE)

(54) Verfahren zur Herstellung von Polymeren mit Diphenolcarbonat-Endgruppen.

(57) Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist nun ein Verfahren zur Herstellung von Polymeren mit Diphenolcarbonat-Endgruppen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß Polyesterdiole, Polyätherdiole, Polythioäther-diole oder Polyacetal-diole mit mittleren Molekulargewichten von Mn (Zahlenmittel) 300 - 6000, vorzugsweise 500 - 4000, Kohlensäurebisarylester (z.B. Diphenylcarbonat) und Diphenole (z.B. Bisphenol A) gemeinsam, gegebenenfalls unter Mitverwendung von Katalysatoren, bei Temperaturen zwischen 80 und 270°C und im Vakuum zwischen 200 Torr und 0,1 Torr umgesetzt werden.

A1  
724

EP 0 008

- 1 -

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT  
Zentralbereich  
Patente, Marken und Lizenzen

5090 Leverkusen, Bayerwerk  
PS-kl

Verfahren zur Herstellung von Polymeren mit Diphenol-carbonat-Endgruppen

Von den bekannten drei Verfahren zur Herstellung aromatischer Polycarbonate, dem Umesterungsverfahren, dem Zweiphasengrenzflächenverfahren und dem Verfahren in homogener Phase (auch Pyridinverfahren genannt) ist nur das letztere unmittelbar verwendbar, wenn zur Herstellung der Polycarbonate neben Diphenolen Diole, also Verbindungen mit zwei aliphatischen OH-Gruppen, insbesondere höhermolekulare Diole im nennenswertestem Umfang mitverwendet werden sollen (siehe beispielsweise US-PS 3 161 615, US-PS 3 030 335, US-PS 3 287 442, Journal of Polymer Science, Teil C, Polymer Symposia, Nr. 4 (1963) Teil 1, Seiten 707 - 730, US-PS 3 641 200 und US-PS 3 843 708). Unmittelbar geeignet ist auch noch das Suspensionsverfahren (siehe

Le A 18 995 - EP

- 2 -

DT-OS 1 495 906 bzw. US-PS 3 290 409), eine Abwandlung des Verfahrens in homogener Phase.

Demgegenüber gibt es bei Verwendung des Umesterungsverfahrens Nebenreaktionen, insbesondere wenn als Diole 5 Polyesterdiole eingesetzt werden (siehe US-PS 3 161 615, Spalte 5, Zeilen 29 - 37, US-PS 3 030 335, Spalte 4, Zeile 72 - Spalte 5, Zeile 5).

Das Zweiphasengrenzflächenverfahren wiederum verlangt die vorherige Umwandlung der einzusetzenden Diole entweder in 10 Bischlorkohlensäureester (siehe US-PS 3 287 442, Spalte 7, Zeilen 32 ff bzw. Journal of Polymer Science, Vol. 55 (1961) Seiten 343 - 352) oder in solche mit phenolischen OH-Gruppen (siehe Journal of Polymer Science, Teil C (1963) loc.cit. Seite 719).

15 Die letztgenannte Umwandlung erfolgt bislang mit Erfolg nur zweistufig (siehe DT-OS 2 619 831 (Le A 16 933), DT-OS 2 636 784 (Le A 17 025), DT-OS 2 650 533 (Le A 17 516) und DT-OS 2 651 639 (Le A 17 535)).

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist nun ein Ver- 20 fahren zur Herstellung von Polymeren mit Diphenolcarbonat-Endgruppen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß Polyesterdiole, Polyätherdiole, Polythioäther-diole oder Polyacetal-diole mit mittleren Molekulargewichten von  $\bar{M}_n$  (Zahlenn-  
mittel) 300 - 6000, vorzugsweise 500 - 4000, Kohlensäure- 25 bisarylester (z.B. Diphenylcarbonat) und Diphenole (z.B. Bisphenol A) gemeinsam, gegebenenfalls unter Mitverwendung von Katalysatoren, bei Temperaturen zwischen 80 und 270°C und im

Le A 18 995

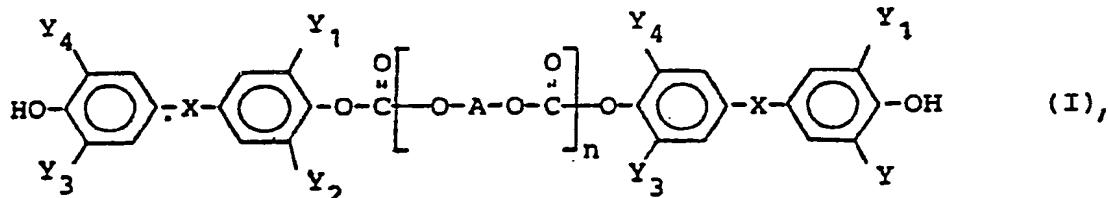
- 3 -

Vakuum zwischen 200 Torr und 0,1 Torr umgesetzt werden,  
wobei zur Herstellung von 1 Mol des Polymeren mit  
Diphenolcarbonat-Endgruppen n Mol Diol, m Mol Diphenol  
und p Mol Kohlensäurebisarylester eingesetzt werden,  
5 wobei n eine Zahl von 1 bis 20 und jeweils so gewählt  
ist, daß das Produkt aus n und dem um 26 vergrößerten  
Molekulargewicht  $\bar{M}_n$  (Zahlermittel) des eingesetzten Diols  
10 eine Zahl zwischen 500 und 14 500 ist, und wobei m eine  
beliebige Zahl zwischen 2 und 5 und p mindestens n + 1  
höchstens aber (n + m) - 1 ist.

Le A 18 995

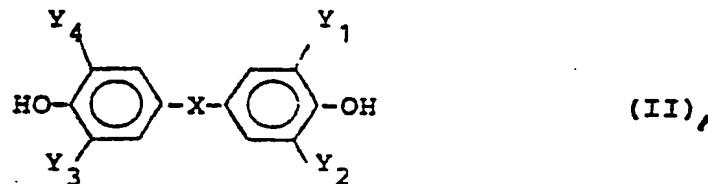
- 4 -

Die erhaltenen Polymere mit Diphenolcarbonat-Endgruppen haben beispielsweise die folgende idealisierte Formel (I)

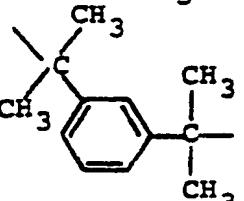


worin

- 5 A der bivalente Rest eines der erfindungsgemäß verwendbaren Diole ist, und die Endgruppen aus den Diphenolen der Formel (II) resultieren



worin

- 10 X eine Einfachbindung,  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ ,  , O, S,  $\text{SO}_2$  oder  bedeutet und

Y<sub>1</sub> bis Y<sub>4</sub> gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, wie beispielsweise Methyl, oder Halogen, wie beispielsweise Chlor oder Brom, und

15

n eine Zahl von 1 bis 20 bedeuten.

A 18 995

- 5 -

Geeignete Katalysatoren für die erfindungsgemäße Herstellung der Polymeren mit Diphenolcarbonat-Endgruppen sind:

a) Übergangsmetallverbindungen wie

Titansäuretetraalkylester,

5 Dialkylzinndicarboxylate,

Zinndicarboxylate,

Chelate von Fe, Zn, Co, Ni, Pb

Carboxylate von Pb, Co, Ni, Fe und

b) Basen wie tert. Amine oder Oxide, Hydroxide, Carbonate, Alkoholate, Phenolate oder Carboxylate von Alkali- oder Erdalkalimetallen.

Der Katalysator wird in Mengen zwischen 0,0001 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des eingesetzten Reaktionsgemisches, verwendet.

15 Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß die Polykondensation von aliphatischen Diolen und aromatischen Diphenolen mit Kohlensäure-bis-arylestern bei 80-270°C, vorzugsweise bei 100-220°C, und im Vakuum zwischen 200 Torr und 0,1 Torr durchgeführt wird, bis ca. 99,9 % des

20 bei der Reaktion freiwerdenden Phenols abdestilliert sind. Restmengen Phenol können dann mit inertem Gas ausgeblasen werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der Polymeren mit Diphenol-

25 carbonat-Endgruppen erfolgt vorzugsweise in Abwesenheit von Lösungsmitteln für die Reaktanten, insbesondere in Substanz.



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 008 724  
A1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 79103004.2

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>: C 08 G 63/62

(22) Anmeldetag: 17.08.79

C 08 G 2/32, C 08 G 63/64  
C 08 G 63/66, C 08 G 65/32

(30) Priorität: 28.08.78 DE 2837526

(71) Anmelder: BAYER Aktiengesellschaft  
Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen Bayerwerk  
D-5090 Leverkusen 1(DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
19.03.80 Patentblatt 80/6

(72) Erfinder: König, Klaus, Dr.  
Heymannstrasse 50  
D-5090 Leverkusen(DE)

(64) Benannte Vertragsstaaten:  
DE FR GB IT NL

(72) Erfinder: Schreckenberg, Manfred, Dr.  
Doerpherhofstrasse 15  
D-4150 Krefeld(DE)

(72) Erfinder: Lindner, Christian, Dr.  
Riehler Strasse 200  
D-5000 Köln 60(DE)

(72) Erfinder: Süling, Carithas, Dr.  
Carl-Leverkus-Strasse 10  
D-5068 Odenthal(DE)

(72) Erfinder: Freitag, Dieter, Dr.  
Hasenheide 10  
D-4150 Krefeld-Traar(DE)

(54) Verfahren zur Herstellung von Polymeren mit Diphenolcarbonat-Endgruppen.

(57) Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist nun ein Verfahren zur Herstellung von Polymeren mit Diphenolcarbonat-Endgruppen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß Polyesterdiole, Polyätherdiole, Polythioäther-diole oder Polyacetal-diole mit mittleren Molekulargewichten von Mn (Zahlenmittel) 300 - 6000, vorzugsweise 500 - 4000, Kohlensäurebisarylester (z.B. Diphenylcarbonat) und Diphenole (z.B. Bisphenol A) gemeinsam, gegebenenfalls unter Mitverwendung von Katalysatoren, bei Temperaturen zwischen 80 und 270°C und im Vakuum zwischen 200 Torr und 0,1 Torr umgesetzt werden.

A1  
724 724

EP 0 008

- 1 -

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT  
Zentralbereich  
Patente, Marken und Lizenzen

5090 Leverkusen, Bayerwerk  
PS-kl

Verfahren zur Herstellung von Polymeren mit Diphenol-carbonat-Endgruppen

Von den bekannten drei Verfahren zur Herstellung aromatischer Polycarbonate, dem Umesterungsverfahren, dem Zweiphasengrenzflächenverfahren und dem Verfahren in homogener Phase (auch Pyridinverfahren genannt) ist nur das letztere unmittelbar verwendbar, wenn zur Herstellung der Polycarbonate neben Diphenolen Diole, also Verbindungen mit zwei aliphatischen OH-Gruppen, insbesondere höhermolekulare Diole im nennenswertestem Umfang mitverwendet werden sollen (siehe beispielsweise US-PS 3 161 615, US-PS 3 030 335, US-PS 3 287 442, Journal of Polymer Science, Teil C, Polymer Symposia, Nr. 4 (1963) Teil 1, Seiten 707 - 730, US-PS 3 641 200 und US-PS 3 843 708). Unmittelbar geeignet ist auch noch das Suspensionsverfahren (siehe

Le A 18 995 - EP

- 2 -

DT-OS 1 495 906 bzw. US-PS 3 290 409), eine Abwandlung des Verfahrens in homogener Phase.

Demgegenüber gibt es bei Verwendung des Umesterungsverfahrens Nebenreaktionen, insbesondere wenn als Diole 5 Polyesterdiole eingesetzt werden (siehe US-PS 3 161 615, Spalte 5, Zeilen 29 - 37, US-PS 3 030 335, Spalte 4, Zeile 72 - Spalte 5, Zeile 5).

Das Zweiphasengrenzflächenverfahren wiederum verlangt die vorherige Umwandlung der einzusetzenden Diole entweder in 10 Bischlorkohlensäureester (siehe US-PS 3 287 442, Spalte 7, Zeilen 32 ff bzw. Journal of Polymer Science, Vol. 55 (1961) Seiten 343 - 352) oder in solche mit phenolischen OH-Gruppen (siehe Journal of Polymer Science, Teil C (1963) loc.cit. Seite 719).

15 Die letztgenannte Umwandlung erfolgt bislang mit Erfolg nur zweistufig (siehe DT-OS 2 619 831 (Le A 16 933), DT-OS 2 636 784 (Le A 17 025), DT-OS 2 650 533 (Le A 17 516) und DT-OS 2 651 639 (Le A 17 535)).

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist nun ein Ver- 20 fahren zur Herstellung von Polymeren mit Diphenolcarbonat- Endgruppen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß Polyesterdiole, Polyätherdiole, Polythioäther-diole oder Poly- 25 acetal-diole mit mittleren Molekulargewichten von  $\bar{M}_n$  (Zahlen- mittel) 300 - 6000, vorzugsweise 500 - 4000, Kohlensäure- bisarylester (z.B. Diphenylcarbonat) und Diphenole (z.B. Bisphenol A) gemeinsam, gegebenenfalls unter Mitverwendung von Katalysatoren, bei Temperaturen zwischen 80 und 270°C und im

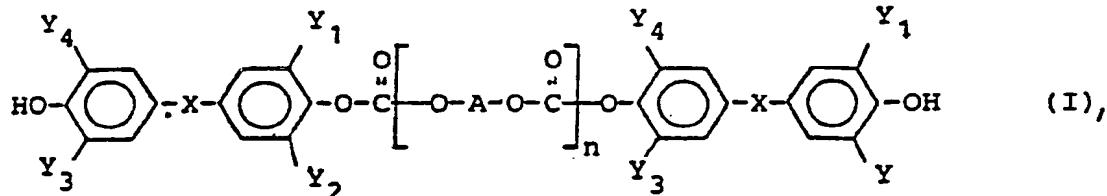
- 3 -

- Vakuum zwischen 200 Torr und 0,1 Torr umgesetzt werden,  
wobei zur Herstellung von 1 Mol des Polymeren mit  
Diphenolcarbonat-Endgruppen n Mol Diol, m Mol Diphenol  
und p Mol Kohlensäurebisarylester eingesetzt werden,  
5 wobei n eine Zahl von 1 bis 20 und jeweils so gewählt  
ist, daß das Produkt aus n und dem um 26 vergrößerten  
Molekulargewicht  $\bar{M}_n$  (Zahlermittel) des eingesetzten Diols  
eine Zahl zwischen 500 und 14 500 ist, und wobei m eine  
beliebige Zahl zwischen 2 und 5 und p mindestens n + 1  
10 höchstens aber (n + m) - 1 ist.

Le A 18 995

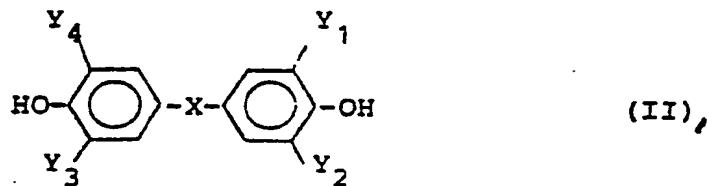
- 4 -

Die erhaltenen Polymere mit Diphenolcarbonat-Endgruppen haben beispielsweise die folgende idealisierte Formel (I)

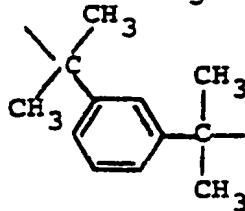
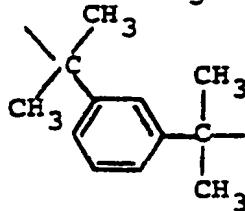


worin

- 5 A der bivalente Rest eines der erfindungsgemäß verwendbaren Diole ist, und die Endgruppen aus den Diphenolen der Formel (II) resultieren



worin

- 10 10 X eine Einfachbindung,  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ ,  , O, S,  $\text{SO}_2$  oder 
-  bedeuten und

$\text{Y}_1$  bis  $\text{Y}_4$  gleich oder verschieden sind und Wasserstoff,  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl, wie beispielsweise Methyl, oder Halogen, wie beispielsweise Chlor oder Brom,

15 und

n eine Zahl von 1 bis 20 bedeuten.

Le A 18 995

- 5 -

Geeignete Katalysatoren für die erfindungsgemäße Herstellung der Polymeren mit Diphenolcarbonat-Endgruppen sind:

- a) Übergangsmetallverbindungen wie  
Titansäuretetraalkylester,  
5 Dialkylzinndicarboxylate,  
Zinndicarboxylate,  
Chelate von Fe, Zn, Co, Ni, Pb  
Carboxylate von Pb, Co, Ni, Fe und
- b) Basen wie tert. Amine oder Oxide, Hydroxide, Carbonate,  
10 Alkoholate, Phenolate oder Carboxylate von Alkali- oder Erdalkalimetallen.

Der Katalysator wird in Mengen zwischen 0,0001 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des eingesetzten Reaktionsgemisches, verwendet.

- 15 Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß die Polykondensation von aliphatischen Diolen und aromatischen Diphenolen mit Kohlensäure-bis-arylestern bei 80-270°C, vorzugsweise bei 100-220°C, und im Vakuum zwischen 200 Torr und 0,1 Torr durchgeführt wird, bis ca. 99,9 % des
- 20 bei der Reaktion freiwerdenden Phenols abdestilliert sind. Restmengen Phenol können dann mit inertem Gas ausgeblasen werden.

- 25 Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der Polymeren mit Diphenol-carbonat-Endgruppen erfolgt vorzugsweise in Abwesenheit von Lösungsmitteln für die Reaktanten, insbesondere in Substanz.

- 6 -

Die Reaktionszeit für das Umesterungsverfahren zur Herstellung der Polymeren mit Diphenol-carbonat-Endgruppen beträgt in Abhängigkeit von Reaktionstemperatur sowie Art und Menge des Katalysators zwischen 2 und 60 Stunden.

5 zwischen 2 und 60 Stunden.

Überraschenderweise entstehen bei der gemeinsamen Kondensation nicht unregelmäßige Polycarbonatgemische mit aliphatischen und aromatischen OH-Gruppen, sondern es erfolgt zunächst eine selektive Kondensation der erfindungsgemäß verwendbaren Diol-Komponente. Das Diphenol greift erst am Ende der Reaktion ein und wird mit den Kettenenden des Polycarbonats verknüpft, so daß in den erfindungsgemäßen Produkten der in den Rezepturen vorgegebene OH-Überschuß von 2 Mol fast ausschließlich in Form von phenolischen OH-Endgruppen enthalten ist.

10 Komponente. Das Diphenol greift erst am Ende der Reaktion  
ein und wird mit den Kettenenden des Polycarbonats ver-  
knüpft, so daß in den erfindungsgemäßen Produkten der  
in den Rezepturen vorgegebene OH-Überschuß von 2 Mol fast  
ausschließlich in Form von phenolischen OH-Endgruppen  
15 enthalten ist. .

Zwar ist aus GB-PS 885 442 die Umsetzung von aliphatischen Hydroxyverbindungen, aromatischen Hydroxyverbindungen mit Kohlensäureestern bekannt, doch handelt es sich hierbei um die Herstellung von verzweigten Polycarbonaten unter Ein-  
beziehung von Polyhydroxyverbindungen mit mindestens 3 Hydroxylgruppen.

Geeignete Kohlensäure-bis-arylester sind insbesondere die der Formel (III)



25 worin

Ar ein substituierter oder unsubstituierter Arylrest mit 6 bis 18 C-Atomen ist.

Le A 18 995

- 7 -

- Als Substituent kommen besonders C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyle sowie Nitro, Halogen, wie beispielsweise Chlor oder Brom, in Frage. Beispiele dafür sind Diphenylcarbonat, alkylsubstituierte Diphenylcarbonate wie die Di-toluylcarbonate, halogen-5 substituierte Diphenylcarbonate, wie die Di-chlorphenyl-carbonate, Dinaphthylcarbonat sowie alkyl-substituierte und halogensubstituierte Dinaphthylcarbonate; hierbei können die Nitro-, Alkyl- oder Halogensubstituenten an beiden Phenulkernen bzw. an beiden Naphthylkernen der 10 Diarylcarbonate gleich oder ungleich sein bzw. symmetrisch oder unsymmetrisch zueinander sein. Es sind also beispielsweise auch Phenyl-toluyl-carbonat, Phenyl-chlor-phenyl-carbonat, 2-Toluyl-4-toluyl-carbonat oder 4-Toluyl-4-chlorphenyl-carbonat für das Verfahren geeignet.
- 15 Für die erfindungsgemäße Herstellung der Polymeren mit Diphenol-carbonat-Endgruppen geeignete Diphenole sind:
- Hydrochinon  
 Resorcin
- 20 Dihydroxydiphenyle  
 Bis-(hydroxyphenyl)-alkane  
 Bis-(hydroxyphenyl)-cycloalkane  
 Bis-(hydroxyphenyl)-sulfide  
 Bis-(hydroxyphenyl)-äther
- 25 Bis-(hydroxyphenyl)-ketone  
 Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide  
 Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone  
 α', β'-Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropylbenzole

- 8 -

sowie deren kernalkylierte und kernhalogenierte Verbindungen. Diese und weitere geeignete aromatische Di-hydroxyverbindungen sind z.B. in den US-Patentschriften 3 028 365, 2 999 835, 3 148 172, 3 271 368, 2 991 273, 5 3 217 367, 3 280 078, 3 014 891 und 2 999 846 und in den deutschen Offenlegungsschriften 2 063 050, 2 211 957 aufgeführt.

Geeignete Diphenole sind beispielsweise Bis-(4-hydroxyphenyl)-methan

- 10 4,4'-Dihydroxydiphenyl  
2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan  
 $\alpha,\alpha'$ -Bis-(4-hydroxyphenyl)-p-diisopropylbenzol  
2,2-Bis-(3-chlor-4-hydroxyphenyl)-propan  
2,2-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan.

15 Bevorzugte Diphenole sind beispielsweise

- 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan  
1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan  
2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan  
2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan  
20 2,2-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan  
Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-methan und  
Bis-(4-hydroxyphenyl)-sulfid.

Die erfindungsgemäß geeigneten Diphenole können sowohl allein als auch zu mehreren eingesetzt werden.

Le A 18-995

Erfnungsgemäß geeignete Polyesterdirole sind beispielsweise Umsetzungsprodukte von zweiwertigen Alkoholen mit zweiwertigen, Carbonsäuren. Anstelle der freien Polycarbonsäuren können auch die entsprechenden Polycarbonsäuren-

5 anhydride oder entsprechende Polycarbonsäureester von niedrigen Alkoholen oder deren Gemische zur Herstellung der Polyesterpolyole verwendet werden. Die Polycarbonsäuren können aliphatischer, cycloaliphatischer, aromatischer und/oder heterocyclischer Natur sein und gegebenenfalls,

10 z.B. durch Halogenatome, substituiert und/oder ungesättigt sein. Als Beispiele hierfür seien genannt: Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthal-

15 säureanhydrid, Hexahydrophthal-säureanhydrid, Tetrachlorphthal-säureanhydrid, Endomethylentetrahydrophthal-säure-anhydrid, Glutarsäureanhydrid, Maleinsäure, Maleinsäure-anhydrid, Fumarsäure, dimere Fettsäuren, gegebenenfalls in Mischung mit monomeren Fettsäuren. Als zweiwertige

20 Alkohole kommen, gegebenenfalls im Gemisch miteinander, beispielsweise Äthylenglykol, Propylenglykol-(1,2) und -(1,3), Butylenglykol-(1,4) und -(2,3), Hexandiol-(1,6), Octandiol-(1,8), Neopentylglykol, Cyclohexandimethanol (1,4-Bis-hydroxymethyl-cyclohexan), 2-Methyl-1,3-propan-

25 diol, ferner Thiodiglykol, Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Tetraäthylenglykol, Polyäthylenglykole, Dipropylenglykol, Polypropylenglykole, Dibutylenglykol und Polybutylenglykole in Frage.

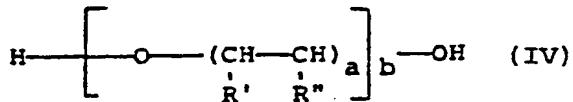
Durch die Wahl des definierten Alkoholüberschusses wird

30 der Gehalt an Hydroxyl-Endgruppen und damit das "mittlere" Molekulargewicht  $M_n$  vorgegeben. Vorzugsweise werden Poly-

- 10 -

ester aus aliphatischen Ausgangskomponenten eingesetzt.

- Hydroxylgruppenhaltige Polyester im Sinne der Erfindung sind zum Beispiel auch solche, die durch Polymerisation eines Lactons, beispielsweise von  $\epsilon$ -Caprolacton oder 5 durch Kondensation einer Hydroxycarbonsäure, beispielsweise von  $\omega$ -Hydroxycapronsäure auf einen Hydroxylgruppen enthaltenden Starter hergestellt werden. Das Mn dieser Polyester ergibt sich wiederum rechnerisch wie vorstehend beschrieben.
- 10 Erfindungsgemäß geeignete Polyätherdiole sind beispielsweise die der Formel IV



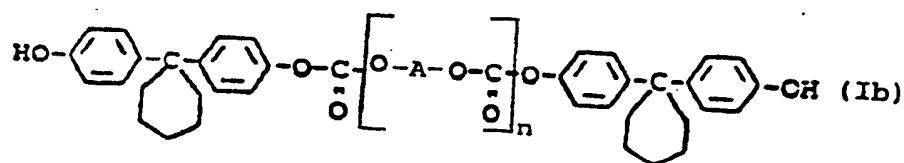
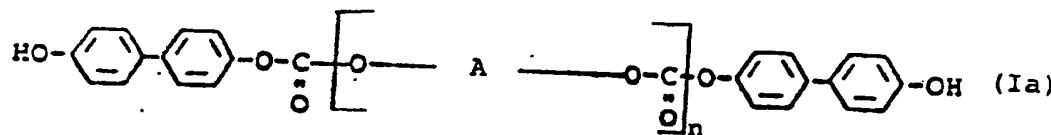
- worin
- R' und R" unabhängig voneinander H oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl sind,  
a eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist und  
15 b eine ganze Zahl von 3 bis 140 insbesondere 3 bis 90 ist.

- Beispiele dafür sind Poly-(Äthylenoxid)-glykole, Poly-(1,2-Propylenoxid)-glykole, Poly-(1,3-propylenoxid)-glykole, Poly-(1,2-butylenoxid)-glykole, Poly-(tetrahydrofuran)-glykole, die entsprechenden Poly-(pentylenoxid)-glykole, Poly-(hexamethylenoxid)-glykole, Poly-(heptamethylenoxid)-glykole, Poly-(octamethylenoxid)-glykole, Poly-(nonamethylenoxid)-glykole und die Copolymeren oder Blockmischpolymeren aus beispielsweise Äthylenoxid und Propylenoxid.

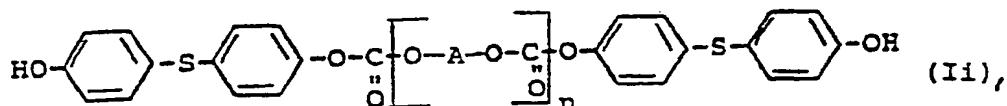
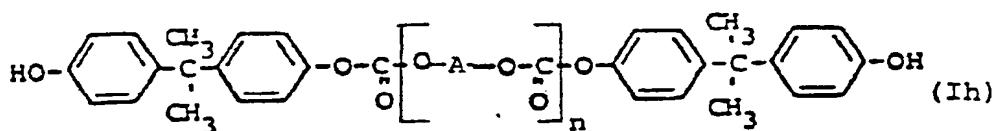
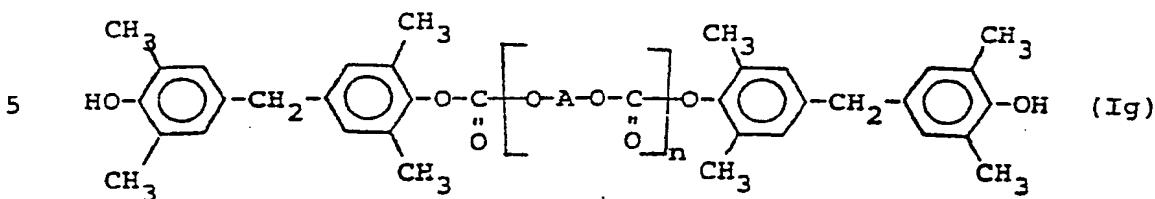
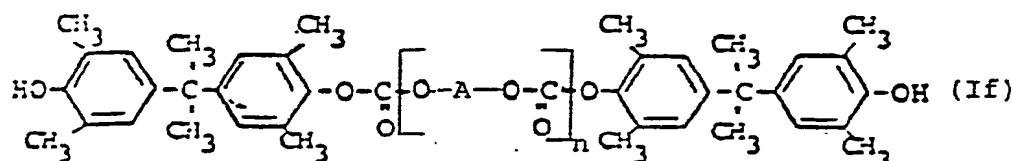
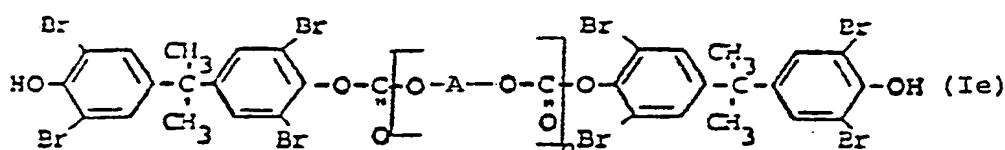
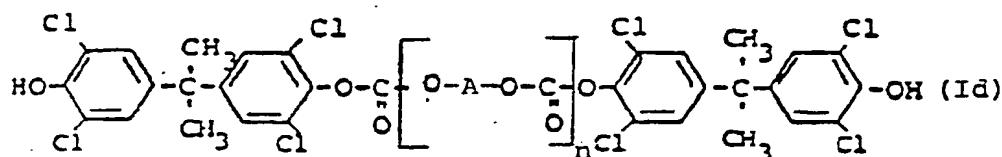
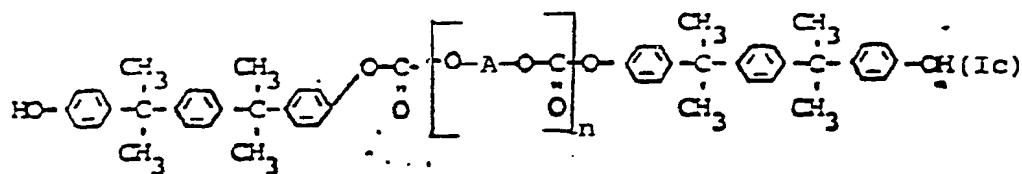
Erfindungsgemäß geeignete Polythioätherdiole sind beispielweise die, welche durch eine saure Kondensation von Thiodiglykol mit sich selbst oder mit anderen Diholen, wie beispielsweise Hexandiol-(1,6) hergestellt werden, und deren Molekulargewichte nach bekannten Verfahren reguliert werden.

10 Erfindungsgemäß geeignete Polyacetaldiole sind beispielsweise die, welche durch saure Kondensation von Diolen wie z.B. Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Butandiol-(1,4), Hexandiol-(1,6), mit aliphatischen Aldehyden, wie z.B. Formaldehyd, Acetaldehyd hergestellt werden, und deren Molekulargewichte nach bekannten Methoden reguliert werden.

15 Erfindungsgemäße Polymere mit Diphenoxy-carbonat-Endgruppen sind somit beispielweise die der idealisierten Formeln Ia-II



- 12 -



- 13 -

worin A der bivalente Rest der erfindungsgemäß geeigneten Diole ist und n eine Zahl von 1 bis 20 bedeutet.

Die erfindungsgemäßen Polymeren mit Diphenol-carbonat-Endgruppen eignen sich

- 5 als Ausgangsbisphenole bei der Herstellung für Polycarbonate nach dem bekannten Zweiphasengrenzflächenpolykondensationsverfahren. Man erhält so beispielsweise die bekannten hochmolekularen aliphatisch-aromatischen Polycarbonat-Elastomeren.
- 10 Die Weiterverarbeitung der erfindungsgemäß erhaltenen Polymeren mit Diphenol-carbonat-Endgruppen aus den Polyätherdiolen erfolgt beispielsweise gemäß DT-OS 2 636 784 (Le A 17 025) zu thermoplastisch verarbeitbaren Polyäther-Polycarbonaten.
- 15 Entsprechend können die Polymeren mit Diphenol-carbonat-Endgruppen aus den Polyesterdiolen beispielsweise gemäß DT-OS 2 651 639 (Le A 17 535) zu Polyester-Polycarbonaten weiterverarbeitet werden. Entsprechendes gilt für die Polymeren mit Diphenol-carbonat-Endgruppen aus den Polythioätherdiolen und den Polyacetaldiolen. Diese
- 20 plastischen, mehr oder weniger elastischen segmentierten Polycarbonate finden bekanntlich beispielsweise als Dichtungsmaterial, als Isoliermaterial in der Elektrotechnik sowie als Ausgangsmaterial für Schläuche technische Verwendung.

Le A 18 995

- 14 -

Die Weiterverarbeitung und technische Verwendung der erfundungsgemäß erhaltenen Polymeren mit Diphenol-carbonat-Endgruppen kann auch beispielsweise gemäß US-PS 3 030 335, US-PS 3 287 442 oder US-PS 3 641 200 erfolgen.

- 5 Die in nachfolgenden Beispielen sowie in der voranstehenden Beschreibung aufgeführten mittleren Molekulargewichte sind zahlenmäßig  $\bar{M}_n$  und durch Bestimmung der OH-Zahl ermittelt.

Die Bestimmung der OH-Zahl der Polymeren mit Diphenol-carbonat-Endgruppen erfolgt durch Acylierung mit Acetanhydrid in Pyridin und Rücktitration der entstandenen Essigsäure und des Anhydridüberschusses mit NaOH.  
Dabei werden sowohl aliphatische als auch phenolische Hydroxylgruppen erfaßt. Verwendet man anstelle von Acetanhydrid, Phthalsäureanhydrid, so werden unter den Analysebedingungen nur aliphatische Hydroxylgruppen acyliert.  
Die Differenz beider Analysen ergibt den Gehalt an phenolischen OH-Gruppen.

- 15 -

Beispiel 1

Herstellung eines Hexandiol-Adipinsäure-Polyesters mit Diphenolcarbonat-Endgruppen des 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propans (Bisphenol A) ( $\bar{M}_n = 3170$ )

5 1 molarer Ansatz:

Ein 10 l-Dreihalskolben, ausgestattet mit Rührer, Kontaktthermometer, Füllkörperkolonne (8 cm Durchmesser, 80 cm Höhe) auf 45°C beheizter Destillationsbrücke und 2 l Vorlage wird mit 2250 g (1 Mol) eines Hexandiol-Adipinsäure-Polyesters der OH-Zahl 49,9 ( $\bar{M}_n = 2250$ ), 684 g (3 Mol) 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan und 642 g (3 Mol) Diphenylcarbonat beschickt. Nachdem das Gemisch bei 100°C aufgeschmolzen ist, werden 20 mg NaOH als Katalysator eingeführt. Nun wird ein Vakuum von 0,7 Torr angelegt und innerhalb 4,5 Stdn. bei 170 - 200°C unter Abdestillieren von 562 g (ber. 564 g) Phenol zu einem bei 48°C schmelzenden Wachs kondensiert, das nach der Acetanhydridmethode eine OH-Zahl von 35,3 (ber. 37,2) aufweist.

Beispiel 2

20 Herstellung eines Polypropylenäthers mit Diphenolcarbonat-Endgruppen des 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propans ( $\bar{M}_n = 1370$ )

2 molarer Ansatz:

4000 g (2 Mol) eines auf 1,2-Propylenglykol gestarteten Polypropylenglykol-Polyäthers vom mittleren Molekulargewicht ( $\bar{M}_n = 2000$ ) und 1368 g (6 Mol) 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan werden gemeinsam mit 856 g (4 Mol) Diphenylcarbonat und 20 mg KOH als Katalysator wie in Beispiel 1 kondensiert.

Le A 18 995

- 16 -

Man erhält ein viskoses, hellgelbes Öl mit einer phenolischen OH-Zahl von 82.

Beispiel 3

Herstellung eines Thioäthers mit Diphenolcarbonat-Endgruppen  
5 des 2.2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propans ( $\bar{M}_n = 1370$ )

5 molarer Ansatz:

4125 g (5 Mol) eines nach üblichen Methoden durch Kondensation von Hexandiol und Thiodiglykol im Molverhältnis 1:1 hergestellten Polythioäthers mit  $\bar{M}_n = 825$  werden gemeinsam  
10 mit 2280 g (10 Mol) Bisphenol A und 2140 g (10 Mol) Diphenylcarbonat unter Verwendung von 1 g Titansäure-tetrabutylester wie in Beispiel 1 kondensiert. Man erhält eine mittelviskose Flüssigkeit, die nach der Acetanhydridmethode eine OH-Zahl von 82 aufweist.

15 Beispiel 4

Herstellung eines Polyacetals mit Diphenolcarbonat-Endgruppen des 2.2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propans ( $\bar{M}_n = 3270$ )

2 molarer Ansatz:

5200 g (4 Mol) eines Polyacetals ( $\bar{M}_n = 1300$ ), das durch  
20 literaturbekannte Kondensation von Hexandiol mit Para-formaldehyd hergestellt wurde, werden gemeinsam, wie in Beispiel 1 beschrieben, mit 912 g (4 Mol) Bisphenol A und 1284 g (6 Mol) Diphenylcarbonat kondensiert. Man erhält eine hochviskose Flüssigkeit mit einer OH-Zahl von  
25 34.3 (Acetanhydrid-Methode).

Le A 18 995

- 17 -

Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Herstellung von Polymeren mit Diphenolcarbonat-Endgruppen, dadurch gekennzeichnet, daß man Polyesterdirole, Polyätherdirole, Polythioätherdirole oder Polyacetaldiole mit mittleren Molekulargewichten von  $\bar{M}_n$  (Zahlemittel) 300 - 6000, Kohlensäurebisarylester und Diphenole gemeinsam, gegebenenfalls unter Mitverwendung von Katalysatoren, zwischen 80 und 270°C und im Vakuum zwischen 200 Torr und 0,1 Torr umgesetzt werden, wobei zur Herstellung von 1 Mol des Polymeren mit Diphenolcarbonatendgruppen n Mol Diol, m Mol Diphenol und p Mol Kohlensäurebisarylester eingesetzt werden, wobei n eine Zahl von 1 - 20 und jeweils so gewählt ist, daß das Produkt aus n und dem um 26 vergrößerten Molekulargewicht  $\bar{M}_n$  (Zahlemittel) des eingesetzten Diols eine Zahl zwischen 500 und 14 500 ist, und wobei m eine beliebige Zahl zwischen 2 und 5 und p mindestens n+1, höchstens aber (n+m)-1 ist.
- 10 15 20 2. Verfahren gemäß Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Ausgangsdirole solche mit mittleren Molekulargewichten von  $\bar{M}_n$  (Zahlemittel) 500 - 4000 umgesetzt werden.

Le A-18 995

0008724

Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 79 103 004.2

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
X	<p><u>DE - A - 1 420 232 (BEXFORD)</u>  * Beispiele *  &amp; <u>GB - A - 898 775</u>  --  <u>GB - A - 954 500 (B.X. PLASTICS et al.)</u>  * Beispiele 1 bis 4 *</p>	1,2	C 08 G 63/62 C 08 G 2/32 C 08 G 63/64 C 08 G 63/66 C 08 G 65/32
P,A	<u>DE - A1 - 2 726 417 (BAYER)</u> * Anspruch 4 *		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
D,A	<u>DE - A1 - 2 636 784 (BAYER)</u> * Anspruch 4 *		
D,A	<u>US - A - 3 843 708 (MATZNER)</u> * Beispiel 1 *		C 08 G 2/32 C 08 G 63/00 C 08 G 65/32
A	KUNSTSTOFF-HANDBUCH, Band VIII, 1973, HANSER VERLAG, München, Seiten 16, 19 * Seite 16, Absatz 5; Seite 19, Absatz 4 *		
A	H. SCHNELL "Chemistry and Physics of Polycarbonates", 1964, INTERSCIENCE PUBLISHERS, New York, London, Sydney Seiten 53 bis 61 * Seite 54, Absatz 3; Seite 55, Zeilen 6, 7; Seite 56, Zeilen 1, 2 *		KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
<input checked="" type="checkbox"/> Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie. Übereinstimmendes Dokument
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Berlin	28-11-1979	KRAIL	

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**